

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-30460
(P2002-30460A)

(43) 公開日 平成14年1月31日 (2002.1.31)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	データベース* (参考)
C 2 3 C 22/40		C 2 3 C 22/40	4 K 0 2 6
22/42		22/42	
22/44		22/44	

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2001-133946(P2001-133946)
(22) 出願日 平成13年5月1日 (2001.5.1)
(31) 優先権主張番号 特願2000-137985(P2000-137985)
(32) 優先日 平成12年5月11日 (2000.5.11)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000229597
日本パーカライジング株式会社
東京都中央区日本橋一丁目15番1号
(72) 発明者 迫 良輔
東京都中央区日本橋一丁目15番1号 日本
パーカライジング株式会社内
(72) 発明者 上野 圭一
東京都中央区日本橋一丁目15番1号 日本
パーカライジング株式会社内
(74) 代理人 100091856
弁理士 坂口 昇造

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属表面処理剤、金属表面処理方法及び表面処理金属材料

(57) 【要約】

【課題】 金属材料に優れた耐食性及び耐アルカリ性を付与するために用いるクロムを含まない金属表面処理剤、及びそれを用いる金属表面処理方法及び表面処理金属材料の提供。

【解決手段】 少なくとも1種のバナジウム化合物 (A) と、ジルコニウム、チタニウム、モリブデン、タングステン、マンガン及びセリウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属を含む金属化合物 (B) とを含有することを特徴とする金属表面処理剤。物性のさらなる改良のために、5価バナジウムイオンの全バナジウムに対する割合を規定したり、特定官能基を有する有機化合物やエッチング剤や水溶性高分子又は／及び水系エマルジョン樹脂を含有させることができる。該処理剤を用いる金属表面処理方法及び表面処理金属材料。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも1種のパナジウム化合物 (A) と、ジルコニウム、チタニウム、モリブデン、タングステン、マンガン及びセリウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属を含む金属化合物 (B) とを含有することを特徴とする金属表面処理剤。

【請求項2】 パナジウム化合物 (A) において、酸化数5価のパナジウムイオンの全パナジウムに対する割合 V^{5+}/V が0～0.6の範囲にある請求項1記載の金属表面処理剤。

【請求項3】 さらに、水酸基、カルボニル基、カルボキシル基、1～3級アミノ基、アミド基、リン酸基及びホスホン酸基よりなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を有する有機化合物 (C) を含有する請求項1又は2項に記載の金属表面処理剤。

【請求項4】 さらに、無機酸、有機酸及びフッ素化合物より選ばれる少なくとも1種のエッチング剤 (D) を含有する請求項1～3のいずれか1項に記載の金属表面処理剤。

【請求項5】 さらに、水溶性高分子又は／及び水系エマルジョン樹脂 (E) を含有する請求項1～4のいずれか1項に記載の金属表面処理剤。

【請求項6】 金属材料表面を、請求項1～5のいずれか1項に記載の金属表面処理剤で処理した後、前記材料の温度が50～250℃になるように加熱乾燥することを特徴とする金属材料の表面処理方法。

【請求項7】 請求項6記載の表面処理方法を用いて形成された皮膜を有する表面処理金属材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、金属を素材としたシートコイル、成形品の表面に優れた耐食性及び耐アルカリ性を付与でき、かつクロムを含まない皮膜を形成させるために用いる金属表面処理剤、金属表面処理方法、表面処理された金属材料に関する。さらに詳しくは、本発明は、亜鉛系メッキ鋼板、鋼板、アルミニウム系金属材料を素材とする自動車ボディー、自動車部品、建材、家電用部品等の成形加工品、鋳造品、シートコイル等に優れた耐食性及び耐アルカリ性を付与させる、クロムを含まない皮膜を形成させるために用いる表面処理剤、表面処理方法、表面処理された金属材料に関する。

【0002】

【従来の技術】 亜鉛系メッキ鋼板、鋼板、アルミニウム系金属材料等の金属材料は、大気中の酸素、水分、水分中に含まれるイオン等によって酸化され腐食する。これらの腐食を防止する方法として、従来より、クロム酸クロメート、リン酸クロメート等のクロムを含有する処理液に金属材料表面を接触させてクロメート皮膜を形成させる方法がある。これらのクロメート処理を用いて形成された皮膜は、優れた耐食性、塗装密着性を有している

が、その処理液中に有害な6価クロムを含んでおり、廃水処理に手間やコストがかかる他、処理によって形成された皮膜中にも6価クロムを含有されているので環境面、安全面から敬遠される傾向にある。

【0003】 クロムを含まないノンクロメート処理液を用いる方法としては、特開平7-278410号公報に、特定構造のフェノール樹脂系重合体と酸性化合物とを含有する金属材料表面処理用重合体組成物及び表面処理方法、特開平8-73775号公報に、互いに異種でかつ互いに反応し得る特定構造の反応性官能基を有する2種以上のシランカップリング剤を含有する耐指紋性等に優れた金属表面処理剤及び処理方法、特開平9-241576号公報に、特定構造のシランカップリング剤と特定構造のフェノール樹脂系重合体とを含有する金属表面処理剤及び処理方法、特開平10-1789号公報に、少なくとも1個の窒素原子を有するエポキシ樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂等の有機高分子と特定の多価アニオンとを含有する金属表面処理剤、処理方法及び処理金属材料、特開平10-60233号公報に、

(1) 特定構造のビスフェノールAエポキシ系樹脂を含有する防錆剤、(2) フェノール系樹脂とそれ以外のポリエステル等の特定の樹脂とを混合時の固形分比が4:1～1:4になるように含有する防錆剤、(1)と(2)とを用いる処理方法及び処理金属材料が開示されている。しかしながら、これらの特許公開公報のクロムを用いない金属表面処理においては、処理液が6価クロムを含有しない利点がある反面、形成された皮膜がクロメートに比べて耐食性が不十分である他、耐指紋性、潤滑性も不十分であるという欠点を有している。

【0004】 また、特開平10-1789号公報には、特定した多価アニオンの中にバナジン酸が記載されているが、5価のパナジウムの酸素酸であるバナジン酸は耐水性、耐アルカリ性が劣るため、処理された金属材料を、特にアルカリなどで洗浄した際、皮膜から脱落し耐食性が極端に低下するという不具合があった。また、処理後、水洗し乾燥することが記載されており、クロム廃水の問題はないが、有機物によるCOD等の廃水の問題を有している。

【0005】 この他、バナジウム化合物を防錆剤として使用する発明として、特開平1-9229号公報に、水及び酸素の存在する環境下でリン酸イオンを放出するリン酸イオン源、バナジン酸イオンを放出するバナジン酸イオン源及びフィルム形成性樹脂を含有する防錆塗料が開示され、特許第2795710号公報に、(A) 水に分散させた分散液中で特定濃度のバナジン酸イオンを放出するバナジン酸イオン源と、(B) 水に分散させた分散液中で特定濃度の溶解性を示す有機ホスホン酸などの特定化合物とを特定比率で配合した防錆組成物が開示されている。バナジン酸イオン源は、防錆塗料の防錆顔料として作用させるために添加され、バナジン酸イオン源

を600℃以上の高温で焼成すると平均粒径数 μm の顔料になる。該顔料の粒子は、ある程度の膜厚(顔料の粒径の数倍)を有する塗膜中では防食効果を発揮するが、表面処理分野における薄膜(数 μm 以下)中では防食効果を全く発揮できない。また、処理剤を放置した際、中でこれら粒子が凝集し沈降してしまう不具合があった。

【0006】したがって、現状では、金属材料表面に優れた耐食性、耐アルカリ性及び耐指紋性を同時に付与し得る皮膜を形成するようなノクロメート系の金属表面処理剤は得られていない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は前記従来技術の抱える問題を解決するために成されたものであって、金属材料に優れた耐食性及び耐アルカリ性を付与するために用いるクロムを含まない金属表面処理剤、金属表面処理方法及び表面処理金属材料を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者は、前記課題を解決する手段について、バナジウム化合物と特定の金属化合物とを必須成分とする表面処理剤を用いて金属材料表面を処理することにより、優れた耐食性及び耐アルカリ性を有する皮膜が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち本発明は、少なくとも1種のバナジウム化合物(A)と、ジルコニウム、チタニウム、モリブデン、タングステン、マンガン及びセリウムよりなる群から選ばれる少なくとも1種の金属を含む金属化合物(B)とを含有することを特徴とする金属表面処理剤に関する。

【0009】前記バナジウム化合物(A)において、酸化数5価のバナジウムイオンの全バナジウムに対する割合 V^{5+}/V が0~0.6の範囲にあることが、処理剤中でのバナジウム化合物の安定性、形成皮膜の耐食性、耐アルカリ性の向上の点から、好ましい。また、前記金属表面処理剤に、さらに、水酸基、カルボニル基、カルボキシル基、1~3級アミノ基、アミド基、リン酸基及びホスホン酸基よりなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を有する有機化合物(C)を含有させることが、5価のバナジウム化合物を用いる場合にはこれを4価~2価に還元し、及び/又は本発明の処理液中のバナジウム化合物の安定性を向上させるために好ましい。

【0010】また、前記金属表面処理剤に、さらに、無機酸、有機酸及びフッ素化合物より選ばれる少なくとも1種のエッチング剤(D)を含有させることが、形成させる皮膜の密着性向上のために好ましい。また、前記金属表面処理剤に、さらに、水溶性高分子又は/及び水系エマルジョン樹脂(E)含有させることが、形成させる皮膜の耐食性、耐指紋性、耐溶剤性及び表面潤滑性の向上のために好ましい。

【0011】本発明は、また、金属材料表面を、前記し

たいいずれかの金属表面処理剤で処理した後、前記材料の温度が50~250℃になるように加熱乾燥することを特徴とする金属材料の表面処理方法に関する。本発明は、さらに、前記表面処理方法を用いて形成された皮膜を有する表面処理金属材料に関する。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明の金属表面処理剤中に含有させるバナジウム化合物(A)は、バナジウムの酸化数が5価、4価、3価又は2価のバナジウム化合物、例えば五酸化バナジウム(V_2O_5)、メタバナジン酸(HVO_3)、メタバナジン酸アンモニウム、メタバナジン酸ナトリウム、オキシ三塩化バナジウム($VOCl_3$)等の酸化数5価のバナジウム化合物、三酸化バナジウム(V_2O_3)、二酸化バナジウム(VO_2)、オキシ硫酸バナジウム($VOSO_4$)、バナジウムオキシアセチルアセトネート $[VO(OC(CH_3)=CHCOCH_3)_2]$ 、バナジウムアセチルアセトネート $[V(OC(CH_3)=CHCOCH_3)_3]$ 、三塩化バナジウム($VC l_3$)、リンバドモリブデン酸 $\{H_{15}-X[PV_{12}-xMo_xO_{40}]\cdot nH_2O$ ($6 < x < 12$, $n < 30$) $\}$ 、硫酸バナジウム($VSO_4 \cdot 7H_2O$)、二塩化バナジウム($VC l_2$)、酸化バナジウム(VO)等の酸化数4~2価のバナジウム化合物等から選ばれる少なくとも1種である。

【0013】本処理剤がバナジウム化合物(A)として酸化数4価以下(通常4~2価)のバナジウム化合物を含有していることが好ましい。すなわち、酸化数5価のバナジウムイオンの全バナジウムに対する割合 V^{5+}/V (式中、 V^{5+} 及び V はそれぞれ酸化数5価のバナジウム質量及び全バナジウム質量を表す)が0~0.6の範囲にあることが好ましく、0~0.4の範囲にあることがより好ましく、0~0.2の範囲にあることがより一層好ましく、0~0.1の範囲にあることがもっとも好ましい。上記割合が0.6を超える場合には、処理剤中でのバナジウム化合物の安定性が一般に悪くなる他、形成される皮膜の耐食性、耐アルカリ性が低下してくる。

【0014】本処理剤中に4~2価のバナジウム化合物を含有させる方法としては、前記したような4~2価のバナジウム化合物を用いる他、5価のバナジウム化合物を予め還元剤を用いて4~2価に還元したものを用いることができる。用いる還元剤は無機系、有機系いずれでも良いが、有機系が好ましく、前記有機化合物(C)を用いることが特に好ましい。

【0015】本発明の金属表面処理剤中に含有させる、ジルコニウム、チタニウム、モリブデン、タングステン、マンガン及びセリウムよりなる群から選ばれる少なくとも1種の金属を含む金属化合物(B)は、前記金属の酸化物、水酸化物、錯化合物、無機酸もしくは有機酸との塩等である。かかる金属化合物(B)としては、例えば、硝酸ジルコニル($ZrO(NO_3)_2$)、酢酸ジル

コニル、硫酸ジルコニル、炭酸ジルコニルアンモニウム $\{(\text{NH}_4)_2[\text{Zr}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2]\}$ 、ジルコニウムアセテート、硫酸チタニル (TiOSO_4) 、チタンラクテート、ジイソプロポキシチタニウムビスアセチルアセトン $\{(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_2\}$ 、乳酸とチタニウムアルコキシドとの反応物、モリブデン酸 (H_2MoO_4) 、モリブデン酸アンモニウム、モリブデン酸ナトリウム、モリブドリン酸化合物（例えば、モリブドリン酸アンモニウム $\{(\text{NH}_4)_3[\text{PO}_4\text{Mo}_{12}\text{O}_{36}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}\}$ 、モリブドリン酸ナトリウム $\{\text{Na}_3[\text{PO}_4\cdot 12\text{MoO}_3]\cdot n\text{H}_2\text{O}\}$ ）、メタタングステン酸 $\{\text{H}_6[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]\}$ 、メタタングステン酸アンモニウム $\{(\text{NH}_4)_6[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]\}$ 、メタタングステン酸ナトリウム、パラタングステン酸 $\{\text{H}_{10}[\text{W}_{12}\text{O}_{46}\text{H}_{10}]\}$ 、パラタングステン酸アンモニウム、パラタングステン酸ナトリウム、過マンガン酸 (HMnO_4) 、過マンガン酸カリウム、過マンガン酸ナトリウム、リン酸二水素マンガン $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2]$ 、硝酸マンガニ $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2]$ 、硫酸マンガニ、フッ化マンガニ、炭酸マンガニ (MnCO_3) 、酢酸マンガニ、酢酸セリウム $[\text{Ce}(\text{CH}_3\text{COO}_2)_3]$ 、硝酸セリウム、塩化セリウム等が挙げられる。

【0016】本発明の金属表面処理剤中に、必要に応じ、含有させる有機化合物(C)は、水酸基、カルボニル基、カルボキシル基、1～3級アミノ基、アミド基、リン酸基及びホスホン酸基よりなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を有する有機化合物である。かかる有機化合物(C)としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、エチレングリコール等のアルコール類、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、フルフラール、アセチルアセトン、アセト酢酸エチル、ジピバロイルメタン、3-メチルペンタンジオン等のカルボニル化合物、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酒石酸、アスコルビン酸、グルコン酸、クエン酸、リンゴ酸等の有機酸、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、エチレンジアミン、ピリジン、イミダゾール、ピロール、モルホリン、ピペラジン等のアミン化合物、ホルムアミド、アセトアミド、プロピオンアミド、N-メチルプロピオンアミド等の酸アミド化合物、グリシン、アラニン、プロリン、グルタミン酸等のアミノ酸類、アミノトリ(メチレンホスホン酸)、1-ヒドロキシエチリデン-1,1'-ジホスホン酸、エチレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)、フィチン酸等の有機リン酸、グルコース、マンノース、ガラクトース等の単糖類、麦芽糖、ショ糖等のオリゴ糖類、デンプン、セルロース等の天然多糖類、タンニン酸、フミン酸、リグニンスルホン酸、ポリフェノール等の芳香族化合物、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリエチレンイミン、水溶性ナイロン等の合

成高分子等が挙げられる。これらの有機化合物の中で、前記官能基から選ばれる少なくとも1種を1分子内に2個以上含む有機化合物が好ましく、さらには前記官能基として水酸基、カルボニル基、カルボキシル基、リン酸基及びホスホン酸基から選ばれる少なくとも1種を1分子内に2個以上含む有機化合物がより好ましい。

【0017】これらの有機化合物(C)の使用は、5価のバナジウム化合物を用いる場合にはこれを4価、3価又は2価に還元し、及び/又は本発明の処理液中のバナジウム化合物の安定性を向上させるために好ましい。

【0018】有機化合物(C)は、予めバナジウム化合物と混合し加熱(例えば、40～100℃で5～120分)するなどして十分に還元反応、安定化反応を進行させた混合物として表面処理剤に配合することができるが、単純に混合した表面処理剤として金属表面に塗布した後、加熱乾燥時に還元を進行させることも可能である。

【0019】本発明の金属表面処理剤中に、必要に応じ、含有させるエッチング剤(D)は、無機酸、有機酸及びフッ素化合物より選ばれる少なくとも1種の化合物である。本発明の表面処理剤中に、必要に応じ、含有させるエッチング剤(D)は、無機酸、有機酸、無機酸もしくは有機酸の塩(特に、アンモニウム塩やナトリウム塩、カリウム塩等のアルカリ金属塩)、及びフッ素化合物より選ばれる少なくとも1種の化合物であり、処理剤塗布時又は加熱乾燥時に素材金属をエッチングするのに用いる。かかるエッチング剤(D)としては、リン酸、硝酸、硫酸等の無機酸もしくはその塩(特に、アンモニウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩)、ギ酸、酢酸等の有機酸もしくはその塩(特に、アンモニウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩)、フッ化水素酸、ホウフッ化水素酸 (HBF_4) 、ケイフッ化水素酸 (H_2SiF_6) 、ジルコニウムフッ化水素酸 (H_2ZrF_6) 、チタンフッ化水素酸 (H_2TiF_6) 、フッ化錫(I) (SnF_2) 、フッ化錫(II) (SnF_4) 、フッ化第一鉄、フッ化第二鉄等のフッ素化合物を用いることができる。エッチング剤(D)の使用は形成させる皮膜の密着性向上のために好ましい。

【0020】本発明の処理剤における各構成成分の量については、バナジウム化合物(A)はバナジウム換算で1～200g/Lが好ましく、2～100g/Lがより好ましい。金属化合物(B)は金属換算で1～200g/Lが好ましく、2～100g/Lがより好ましい。また、バナジウム化合物(A)/金属化合物(B)の質量比は金属換算で1/9～9/1が好ましく、2/8～8/2がより好ましい。有機化合物(C)はバナジウム化合物中の酸化数5価のバナジウムの質量を1としたとき、0.05～1.0が好ましく、0.1～5がより好ましい。還元に必要な量より過剰に添加する方が、還元体の処理液中での安定性を向上させるためより好ましい。

エッチング剤(D)は1~200g/Lが好ましく、2~100g/Lがより好ましい。

【0021】本発明の処理剤において、耐食性、耐指紋性、耐溶剤性及び表面潤滑性の向上を目的として、水溶性高分子又は/及び水系エマルジョン樹脂(E)、例えばポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール等の水溶性高分子、水に分散した形態のアクリル樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリオレフィン樹脂、エチレン-アクリル酸共重合体樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリブチラール樹脂等の水系エマルジョン樹脂を添加することができる。これらは各単独でもしくは2種以上組み合わせる用いることができる。なお、水系エマルジョン樹脂(E)中の樹脂は液状で分散していても固体状で分散していてもよい。水溶性高分子又は/及び水系エマルジョン樹脂(E)の添加量は、全不揮発成分の5~95質量%が好ましく、10~90質量%がより好ましい。

【0022】本発明の処理剤において、水に分散した形態のシリカゾル、及び/又はアルミナゾル、ジルコニアゾル等の金属ゾルを加えることができる。これらを加えることにより耐食性、耐水性、耐指紋性が向上する。この場合、添加する量は、全不揮発成分の2~80質量%が好ましく、5~60質量%がより好ましい。また、本発明の処理剤において、アミノシラン、エポキシシラン、メルカプトシラン等のシランカップリング剤を加えることができる。これらを加えることにより密着性、耐食性が向上する。この場合、添加する量は、全不揮発成分の5~40質量%が好ましく、10~30質量%がより好ましい。

【0023】また、本発明の処理剤において、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、マイクロクリスタリンワックス、カルナウバワックス、ポリテトラフルオロエチレン等の潤滑剤を加えることができる。これらを加えることにより滑り性、成形加工性、キズ付防止性を付与できる。この場合、添加する量は、全不揮発成分の1~40質量%が好ましく、5~30質量%がより好ましい。なお本発明において全不揮発成分とは表面処理剤を110℃で2時間加熱乾燥した後に残存する成分をいうものとする。

【0024】本発明の表面処理剤で用いる溶媒は水を主体とするが、皮膜の乾燥性の改善など必要に応じてアルコール、ケトン、セロソルブ系の水溶性有機溶剤の併用を妨げるものではない。この他に、界面活性剤、消泡剤、レベリング剤、防菌防ばい剤、着色剤などを本発明の趣旨や皮膜性能を損なわない範囲で添加し得る。

【0025】次に本発明の表面処理方法について述べる。本処理の前工程については特に制限はないが、通常は、本処理を行う前に素材に付着した油分、汚れを取り除くためにアルカリ脱脂剤、又は酸性脱脂剤で洗浄する

か、湯洗、溶剤洗浄等を行う。その後、必要に応じて酸、アルカリなどによる表面調整を行う。素材表面の洗浄においては、洗浄剤が素材表面になるべく残留しないように洗浄後に水洗することが好ましい。

【0026】本処理方法については、本発明の表面処理剤を金属素材の表面に塗布した後、50~250℃で加熱乾燥できれば良く、塗布方法、乾燥方法などについては特に制限はない。通常は素材表面に処理剤をロール転写させて塗り付けるロールコート法、或いはシャワーリング等によって流し掛けた後ロールで絞る方法、処理液中に素材を浸漬する方法、素材に処理剤をスプレーする方法が用いられる。処理液の温度は、特に限定するものではないが、本処理剤の溶媒は水が主体であるため、処理温度は0~60℃が好ましく、5~40℃がより好ましい。

【0027】乾燥工程は、必ずしも熱を必要とせず風乾、もしくはエアブロー等の物理的除去でも構わないが、皮膜形成性、密着性を向上させるために加熱乾燥しても良い。その場合の温度は、50~250℃が好ましく、60~220℃がより好ましい。

【0028】形成される皮膜の付着量は乾燥膜厚で0.005~1.5μmが好ましく、0.01~1.0μmがより好ましい。0.005μm未満では十分な耐食性、上塗りとの密着性が得られず、1.5μmを超えると皮膜にクラックなどが生じ皮膜自体の密着性が低下する恐れがある。

【0029】本発明の表面処理剤から形成される皮膜上に、乾燥膜厚が0.3~3.0μmになるように有機高分子皮膜を設けることにより、被処理金属材料の耐食性及び耐アルカリ性が向上する他、耐指紋性、耐溶剤性及び表面潤滑性を付与することができる。

【0030】このような有機高分子皮膜を設ける方法としては、水溶性又は水分散性の有機高分子を主成分とする上塗り処理剤(Z)を塗布し、素材の到達温度が50~250℃で加熱乾燥する方法が望ましい。上塗り処理剤(Z)に用いる水溶性又は水分散性の有機高分子は、付加重合性不飽和モノマーを重合して得られるアクリル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、縮合反応によって得られるエポキシ系樹脂、ウレタン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、フェノール系樹脂等であり、前記有機高分子のガラス転移点は0~120℃であることが好ましく、10~100℃であることがより好ましい。0℃未満では皮膜の強度、硬度が乏しく、120℃を超えると造膜性が劣り密着性が劣る。

【0031】前記上塗り処理剤は、これらの有機高分子から選ばれる少なくとも1種を含有し、その他、皮膜の強靱性や耐指紋性を向上させるために、水分散性シリカを含有させることが望ましく、さらに潤滑性を向上させるために水系ワックスを添加することが望ましい。これらの成分の含有量は、全不揮発分を100質量部とした

とき、不揮発分で、有機高分子を50～100質量部、水分散性シリカを0～40質量部、水系ワックスを0～30質量部が好ましい。また、有機高分子を架橋し得る架橋剤を含有させることができる。

【0032】

【作用】本発明の表面処理剤は、素材金属に塗布され、加熱乾燥される際に、素材金属表面と反応し、緻密な不動態皮膜を形成する。本発明の表面処理剤によって形成された皮膜が優れた耐食性を示すのは、皮膜の持つ酸素、水分、イオンの透過を遮るバリアー効果の他、腐食電子を非局在化する効果（電位の平滑化）によるものと考えられる。本発明で特定したバナジウム化合物（A）において、5価のバナジウム化合物は酸素と結合した多価アニオンとして存在し、耐水性、耐アルカリ性が劣るため、十分な性能を得ることができないが、還元された4価のバナジウム化合物、3価のバナジウム化合物及び2価のバナジウム化合物の少なくとも1種を含有する処理剤を用いて形成された皮膜は、耐水性、耐アルカリ性が向上すると考えられる。また、用いる有機化合物（C）は、5価バナジウム化合物を還元すると同時に水溶液中で還元された4価、3価及び2価の少なくとも1種の原子価のバナジウムを水溶液中でキレート安定化する作用があると考えられる。本発明の皮膜上に有機高分子を主とした上塗り皮膜を施すと、上塗り皮膜のバリアー効果との相乗効果により耐食性が一層高くなる。

【0033】

【実施例】次に実施例及び比較例によって本発明を説明するが、本実施例は単なる一例に過ぎず、本発明を限定するものではない。実施例、比較例において作製した処理板試料についての評価方法は次の通りである。

1. 素材

- a：電気亜鉛メッキ鋼板（板厚：0.8mm）
- b：溶融亜鉛メッキ鋼板（板厚：0.8mm）
- c：5.5%アルミ亜鉛メッキ鋼板（板厚：0.5mm）

【0034】2. 本発明処理液

（1）処理液成分

使用したバナジウム化合物（A）を以下に記す。

- A1：メタバナジン酸アンモニウム
 - A2：五酸化バナジウム
 - A3：三酸化バナジウム
 - A4：バナジウムオキシアセチルアセトネート
- 使用した金属化合物（B）を以下に記す。
- B1：モリブデン酸アンモニウム
 - B2：メタタングステン酸アンモニウム
 - B3：炭酸ジルコニウムアンモニウム
 - B4：フルオロチタン酸
 - B5：炭酸マンガン

【0035】使用した有機化合物（C）を以下に記す。

- C1：L-アスコルビン酸
- C2：D-グルコース

C3：グリオキザール

C4：クエン酸

使用したエッチング剤（D）を以下に記す。

- D1：HF
- D2： H_2ZrF_6
- D3： CH_3COOH
- D4： H_2SiF_6
- D5： $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$

【0036】使用した水溶性高分子又は/及び水系エマルジョン樹脂（E）を以下に示す。

- E1：水系ポリウレタン樹脂（第一工業製薬（株）製、スーパーフレックス100）
- E2：水系エチレン-アクリル酸共重合体樹脂（エチレン/アクリル酸=80/20*、平均分子量約2万）
- E3：水系エポキシ樹脂（旭電化工業（株）製、アデカレジンEPEA-0434）
- E4：水系アクリル樹脂（ブチルアクリレート/メチルメタクリレート/2-ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸/グリシジルメタクリレート/スチレン=50/20/5/8/2/15）*

*数値はモル%

【0037】（2）処理液の調製

実施例1～7及び比較例1～2の場合

バナジウム化合物（A）と金属化合物（B）とエッチング剤（D）と脱イオン水とを混合し、50℃で1時間加温した。

実施例8～16及び比較例3の場合

有機化合物（C）の5%水溶液にバナジウム化合物（A）を混合した後80～100℃で30分加温し、室温まで冷却し、金属化合物（B）についてエッチング剤（D）を加え、最後に脱イオン水を加えて所定の濃度に調整した。

実施例17～21及び比較例4の場合

有機化合物（C）の5%水溶液にバナジウム化合物（A）を混合した後80～100℃で30分加温し、室温まで冷却し、金属化合物（B）、エッチング剤（D）について水溶性高分子又は/及び水系エマルジョン樹脂（E）を加え、最後に脱イオン水を加えて所定の濃度に調整した。

【0038】3. 上塗り処理液

使用した上塗り処理剤（Z）と処理方法を以下に記す。

- Z1：水系ポリウレタン（第一工業製薬（株）製、スーパーフレックス100）を固形分で100質量部、水系シリカ（日産化学（株）製、スノーテックスC）をシリカ換算で20質量部、水系ワックス（三井化学（株）製、ケミパールW900）を固形分で10質量部からなる不揮発分10%の水系処理液。
- Z2：エチレン-アクリル酸共重合体（エチレン/アクリル酸=80/20、平均分子量約2万）のアンモニア中和水系ポリマーを、固形分換算で100質量部、水分

散性シリカをシリカ換算で10質量部からなる不揮発性分20%の水系処理液。

【0039】4. 処理方法

(1) 脱脂

日本パーカライジング(株)製アルカリ脱脂剤パルクリン364S(20g/L建浴、60℃、10秒スプレー、スプレー圧50kPa)で素材を脱脂した後、スプレー水洗を10秒行った。

(2) 本発明処理液の塗布及び乾燥

I: 処理液をバーコーター#3で塗布し、熱風循環型オープンを用いて板温80℃で乾燥した。

II: 処理液をバーコーター#3で塗布し、熱風循環型オープンを用いて板温120℃で乾燥した。

【0040】(3) 上塗り処理液の塗布及び乾燥

本発明の処理液、処理方法を用いて形成された皮膜上に、前記上塗り処理液を乾燥膜厚が約1μmになるようにバーコート塗布し、板温100℃で加熱乾燥した。

【0041】5. 評価方法

(1) 耐食性

塩水噴霧試験法JIS-Z-2371に基づき塩水噴霧72時間後、120時間後の白錆発生面積を求め評価した。

評価基準: 白錆発生面積 ◎10%未満、○10%以上30%未満、△30%以上60%未満、×60%以上

(2) 耐アルカリ性

処理板に、日本パーカライジング(株)製アルカリ脱脂剤パルクリン364Sを20g/Lに建浴し60℃に調整した脱脂剤水溶液を30秒間スプレーし、水洗した後、80℃で乾燥した。この板について、上記(1)に記載した条件、評価法で耐食性を評価した。

【0042】(3) 耐指紋性

処理板表面に指を押し付け、指紋の痕跡状態を肉眼で観察し評価した。

評価基準: ◎痕跡が全くない、○極僅かに痕跡がある、△痕跡がある、×明確に痕跡が残る

(4) 耐溶剤性

エタノールをしみ込ませたガーゼをシリコンゴム製の立方体(1cm角)に巻いて、試験面を50,000kPaで10往復ラビングした。

評価基準: ◎ほとんど皮膜剥離無し、○僅かに皮膜剥離有り、△一部皮膜剥がれ有り、×全面的に皮膜が剥離し素地が見える

【0043】実施例及び比較例の処理液内容及び処理方法を表1、表2及び表3に、処理板の評価結果を表4及び表5に示した。表4より、特定のバナジウム化合物

(A)と特定の金属化合物(B)を含有する本発明の処理剤(実施例1~16)から形成された皮膜は、優れた耐食性及び耐アルカリ性を示すことが分かる。これに比べ、バナジウム化合物(A)または金属化合物(B)を含まない比較例1~3では耐食性及び耐アルカリ性が劣っていた。表5より、実施例17~21、及び実施例1~11の皮膜上に上塗り樹脂皮膜(Z1又はZ2)を施したもの(実施例22~32)の耐食性及び耐アルカリ性は優れており、また耐指紋性、耐溶剤性も優れていることが分かる。これに比べ、バナジウム化合物(A)又は金属化合物(B)を含まない比較例4~7では耐食性及び耐アルカリ性が劣っており、耐溶剤性も劣っていた。

【0044】

【表1】

表1

実施例 と 比較例	素材	処理液組成 (g/l)				処理 方法
		バナジウム* (A)	V ⁵⁺ /全V	金属化合物* (B)	エッチング剤 (D)	
実施例1	a	A1(7) A3(18)	0.28	B1(5) B4(10)	----	I
実施例2	a	A1(7) A3(18)	0.28	B1(5) B4(10)	D2(2)	I
実施例3	a	A4(3)	0	B4(2)	D2(2)	I
実施例4	b	A2(7.2) A3(2.8)	0.72	B3(10)	D1(10)	II
実施例5	b	A1(2) A3(1) A4(3)	0.33	B2(2) B5(5)	D2(10)	II
実施例6	c	A3(10) A4(20)	0	B4(50)	D4(1)	I
実施例7	a	A1(7)	1	B1(5) B4(10)	D1(2)	I
比較例1	a	----	---	B1(5) B4(10)	D1(2)	I
比較例2	b	A2(7.2) A3(2.8)	0.72	---	---	II

*金属として

【0045】

【表2】

表2

実施例 と 比較例	素材	処理液組成 (g/l)						処理 方法
		ハチンタム* (A)	V ⁵⁺ * /全V	金属化合物* (B)	有機化合物 (C)	イソクワ* 剤 (D)	シリカ	
実施例 8	a	A1(12)	0.2	B1(5) B4(5)	C1(5)	D1(2)	---	I
実施例 9	b	A1(7.5)	0	B2(5)	C2(7.5)	D3(5)	---	II
実施例 10	a	A1(15)	0	B3(15)	C3(15)	D5(5)	---	II
実施例 11	c	A1(10) A2(20)	0.6	B4(6) B5(4)	C1(1)	D4(10)	---	I
実施例 12	a	A1(13)	0	B3(26)	C1(40)	D5(20)	---	I
実施例 13	a	A2(20)	0	B3(20)	C1(80)	---	---	I
実施例 14	b	A1(25)	0	B3(35)	C1(50)	D5(40)	(80)	II
実施例 15	a	A1(10)	0	B2(30)	C4(40)	D2(30)	(30)	I
実施例 16	c	A2(10)	0	B1(20) B2(20)	C4(80)	D2(40)	---	I
比較例 3	a	A1(12)	0.2	---	C1(5)	D1(2)	---	I

*金属として

【0046】

【表3】

表3

実施例 と 比較例	素材	処理液組成 (g/l)						処理 方法
		ハチンタム* (A)	V ⁵⁺ * /全V	金属化合物* (B)	有機化合物 (C)	イソクワ* 剤 (D)	樹脂 (E)	
実施例 17	a	A1(4)	0	B3(8)	C1(12)	D5(5)	E1(120)	---
実施例 18	a	A2(16)	0	B3(16)	C1(48)	---	E2(120)	---
実施例 19	b	A1(8)	0	B3(10)	C1(15)	D5(12)	E2(50)	(20) II
実施例 20	a	A1(5)	0	B2(15)	C4(20)	D2(15)	E3(130)	(15) I
実施例 21	c	A2(7)	0	B1(14) B2(14)	C4(56)	D2(28)	E3(60)	---
比較例 4	a	A1(4)	0	---	C1(12)	D1(2)	E1(120)	---

*金属換算

【0047】実施例22 実施例1で形成した皮膜上に上塗り処理剤Z1による処理を行った。

実施例23 実施例2で形成した皮膜上に上塗り処理剤Z1による処理を行った。

実施例24 実施例3で形成した皮膜上に上塗り処理剤Z1による処理を行った。

実施例25 実施例4で形成した皮膜上に上塗り処理剤Z2による処理を行った。

実施例26 実施例5で形成した皮膜上に上塗り処理剤Z1による処理を行った。

実施例27 実施例6で形成した皮膜上に上塗り処理剤Z2による処理を行った。

実施例28 実施例7で形成した皮膜上に上塗り処理剤Z1による処理を行った。

実施例29 実施例8で形成した皮膜上に上塗り処理剤

Z2による処理を行った。

実施例30 実施例9で形成した皮膜上に上塗り処理剤Z1による処理を行った。

実施例31 実施例10で形成した皮膜上に上塗り処理剤Z2による処理を行った。

実施例32 実施例11で形成した皮膜上に上塗り処理剤Z2による処理を行った。

【0048】比較例5 比較例1で形成した皮膜上に上塗り処理剤Z1による処理を行った。

比較例6 比較例2で形成した皮膜上に上塗り処理剤Z1による処理を行った。

比較例7 比較例3で形成した皮膜上に上塗り処理剤Z2による処理を行った。

【0049】

【表4】

表4

実施例と比較例	耐食性 SST48 時間後	耐アルカリ性 SST48 時間後
実施例 1	○	○
実施例 2	◎	◎
実施例 3	○	○
実施例 4	◎	○
実施例 5	◎	◎
実施例 6	◎	◎
実施例 7	○	△
実施例 8	◎	◎
実施例 9	◎	◎
実施例 10	◎	◎
実施例 11	◎	◎
実施例 12	◎	◎
実施例 13	◎	◎
実施例 14	◎	◎
実施例 15	◎	◎
実施例 16	◎	◎
比較例 1	△	×
比較例 2	△	×
比較例 3	△	×

【0050】

【表5】

表5

実施例 及び比較例	耐食性 SST 120 時間後	耐アルカリ性 SST120 時間後	耐指紋性	耐溶剤性
実施例 17	◎	◎	◎	◎
実施例 18	◎	◎	◎	◎
実施例 19	◎	◎	◎	◎
実施例 20	◎	◎	◎	◎
実施例 21	◎	◎	◎	◎
実施例 22	○～◎	○～◎	○	○
実施例 23	◎	◎	◎	◎
実施例 24	◎	○	○	◎
実施例 25	◎	◎	◎	◎
実施例 26	◎	◎	◎	◎
実施例 27	◎	◎	◎	◎
実施例 28	○	○～△	◎	◎
実施例 29	◎	◎	◎	◎
実施例 30	◎	◎	◎	◎
実施例 31	◎	◎	◎	◎
実施例 32	◎	◎	◎	◎
比較例 4	△	×	◎	△
比較例 5	△	×	○	△
比較例 6	△	×	○	△
比較例 7	△	×	○	△

【0051】

【発明の効果】本発明の処理剤は有害なクロム化合物を含まないノンクロメートタイプであり、本表面処理剤から形成される皮膜は、従来のクロメート皮膜と同等又は

それ以上の耐食性を有しており、本発明の表面処理剤、表面処理方法及び表面処理金属材料は産業上の利用価値が極めて大きいものである。

フロントページの続き

(72)発明者 山本 真由美

東京都中央区日本橋一丁目15番1号 日本
パーライジング株式会社内

(10) 冊2002-30460 (P2002-30460A)

Fターム(参考) 4K026 AA02 AA07 AA09 AA12 AA13
AA22 BA01 BA08 BA12 BB04
BB08 BB09 BB10 CA16 CA18
CA24 CA26 CA28 CA29 CA30
CA31 CA32 CA33 CA36 CA37
CA38 CA39 CA41 DA11 EA08
EB08